

## СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

- Литвинец, Юдина Н.В. // Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 24-28 сентября 2012 г. – С. 303-305.
3. Ершов, М.А. Снижение вязкости нефти методом гидродинамической кавитации: дис. канд. тех. наук / М.А. Ершов. – Москва, 2011. – 178 с.
  4. Рогачев, М.К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М.К.Рогачев, К.В.Стрижнев // М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.
  5. Руденко, М.Ф. Некоторые результаты исследований по фотообработке углеводородного сырья / М.Ф.Руденко, М.И.Сурков, И.В.Савенкова // Вестник АГТУ. – 2008. – 6. – С. 148–151.
  6. Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М.Рыбак // М.: Гостехиздат, 1962. – 888 с.
  7. Савельев, В.В. Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термоллизе в среде воды / В.В. Савельев, А.К. Головкин, В.Ф. Камьянов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 52–59.

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

**Н.С. Маношкин<sup>1</sup>, А.А. Степанов<sup>2</sup>, Л.Л. Коробицына<sup>2</sup>**

Научный руководитель профессор А.В. Восмерилов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

Каталитическое превращение метана в ценные органические соединения представляет значительный интерес, как эффективный способ утилизации попутных нефтяных и природных газов, а также защиты окружающей среды. Наибольшую активность в процессе дегидроароматизации метана проявляют Мо/ZSM-5 катализаторы [1]. Условия получения катализаторов и их предварительной обработки оказывают существенное влияние на их активность и стабильность в данном процессе. Обычно для приготовления Мо/ZSM-5 катализаторов используют H-форму цеолита, которую получают путем декатионирования цеолита, предварительно прокаленного для удаления органического темплата.

В настоящей работе проведено исследование влияния способа приготовления Мо/ZSM-5 катализатора, полученного методом твердофазного синтеза с использованием Na-, NH<sub>4</sub>- и H-форм цеолита, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана. Схема получения Мо/ZSM-5 катализаторов приведена на рис. 1.

Кристалличность полученных катализаторов определяли методом ИК-спектроскопии. Каталитические испытания образцов проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 750 °С и объемной скорости подачи метана 1000 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции (водород, этан, этилен, бензол, толуол, нафталин) анализировали методом газовой хроматографии. Для оценки каталитической активности образцов определяли конверсию метана, выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

Показано, что способ приготовления катализатора оказывает влияние на его кристалличность, что связано с числом термообработок, проведенных в процессе приготовления катализатора, а также с взаимодействием Мо с атомами алюминия кристаллической решеткой цеолита и его распределением на поверхности и в

каналах цеолита. Так, кристалличность Мо-содержащего катализатора после трех термообработок, проведенных в процессе его приготовления, снизилась до 77% по сравнению с исходным цеолитом, кристалличность которого составляла 100%.

Установлено, что каталитическая активность и стабильность Мо/ZSM-5 катализаторов также зависит от способа приготовления катализатора. На рис. 2 представлены данные по изменению конверсии метана в зависимости от продолжительности реакции на полученных Мо/ZSM-5 катализаторах в процессе неокислительной конверсии метана. Видно, что более высокую активность в процессе дегидроароматизации метана проявляет катализатор, приготовленный с использованием  $\text{NH}_4$ -формы цеолита, прокаленного один раз (K3). Конверсия метана на этом катализаторе составила 13,4% за первые 20 мин реакции. С увеличением количества термических обработок в процессе приготовления катализатора наблюдается снижение его активности, что связано с уменьшением кристалличности образца в результате образования фазы молибдата алюминия [1].

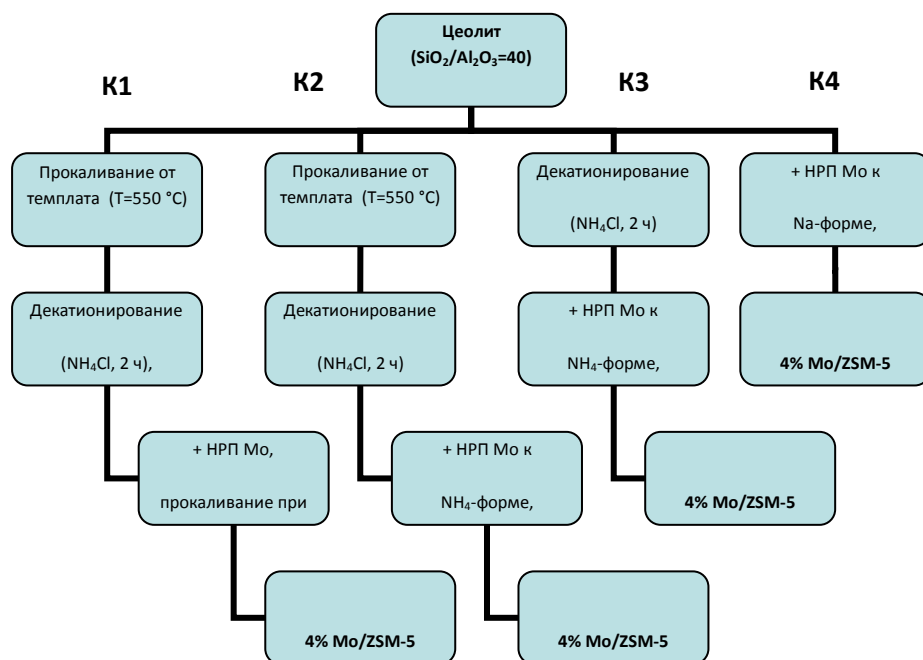


Рис. 1 Схема получения Мо/ZSM-5 катализаторов

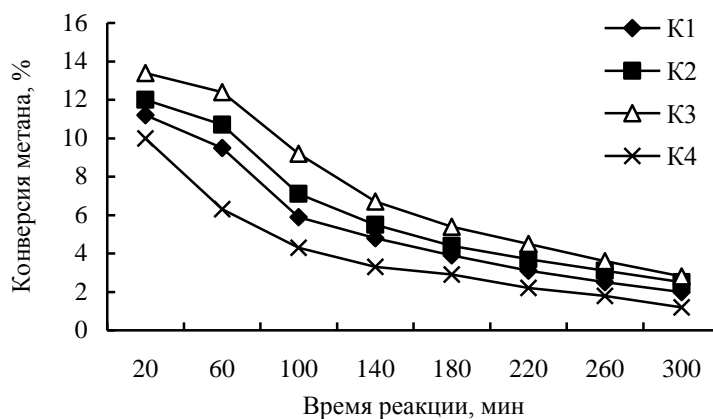


Рис. 2 Изменение конверсии метана со временем работы Мо/ZSM-5 катализаторов

## СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

В результате проведенных исследований предложен способ приготовления Mo/ZSM-5 катализатора для процесса неокислительной конверсии метана, позволяющий оптимизировать технологию их приготовления за счет снижения энергозатрат и повышения экологической безопасности при производстве катализаторов.

### Литература

1. Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – P. 1-20.

### КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИНКА

**Д.С. Мигачева, В.В. Хасанов, В.И. Ерофеев**

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, Россия*

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся активные исследования в области переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в высшие углеводороды. Наиболее перспективными для процессов переработки низших алканов ПНГ в низшие олефины  $C_2$ - $C_4$  и жидкие углеводороды могут быть модифицированные цеолитные катализаторы [1-9]. В настоящей работе исследовались цеолиты типа ZSM-5, модифицированные 1-5 мас. % ZnO, в процессе конверсии низших алканов  $C_3$ - $C_4$  в жидкие углеводороды.

В работе цеолиты типа ZSM-5 получали из щелочных алюмокремнегелей при 175 °C в течение 2-4 сут с использованием спиртовой фракции (побочного продукта синтеза капролактама) в качестве структурообразующей добавки. Модифицирование цеолита ZSM-5 в количестве 1-5 мас. % ZnO проводили методом пропитки порошков цеолита заданным количеством водного раствора  $Zn(NO_3)_2$ , затем образцы катализаторов сушили при 110 °C и прокаливали при 600 °C в течение 6-8 ч. Каталитические исследования проводили в проточном реакторе, объем катализатора 6 см<sup>3</sup>, температурный диапазон реакции 550 – 600 °C, объемная скорость подачи сырья 240 ч<sup>-1</sup>, давление внутри реактора 1 атм. Состав исходного сырья был следующим (мас. %): метан – 0,2 %, этан – 2,8 %, пропан – 81,1 %, бутаны – 12,1 %. Проводилось 4 серии опытов для каждого образца: 1 для чистого и 3 для разной степени модификации катализатора – 0,5, 1 и 2 %. Каждая серия опытов разбивалась на 4 диапазона температур с 525 до 600 °C с шагом в 25 °C. Реакция для каждой температуры длилась 2 часа. Продукты реакции делились на газы и жидкости после охлаждения на водяном холодильнике. Газовая смесь определялась количественно на газовом хроматографе, затем уходила в атмосферу. Образовавшаяся жидкость взвешивалась, затем происходило определение пробы на газовом хроматографе.

Качественный и количественный анализы продукта и исходного сырья проводился с использованием метода газовой хроматографии с помощью газового хроматографа марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проходило на насадочной колонке ( $l=3$  м,  $d=3$  мм), наполненной 8 % NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на детекторе по теплопроводности (ДТП). Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной колонке DB-1 (100 м\*0,25 мм\*0,5 мкм) на